

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-240403

(43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
D01F 9/127  
H01J 1/30  
H01J 1/304

(21)Application number : 2000-100114

(71)Applicant : FUTABA CORP

(22)Date of filing : 25.02.2000

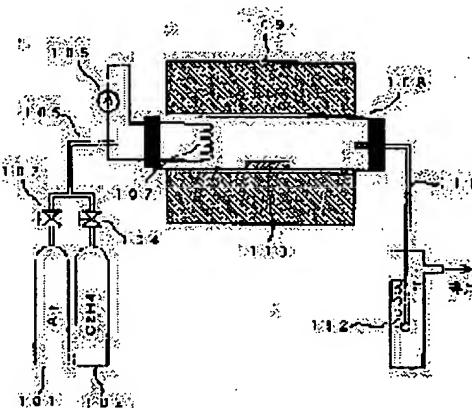
(72)Inventor : TAKIGAWA HIROSHI  
ITO SHIGEO

## (54) CARBON MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND ELECTRON DISCHARGING ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a carbon material suitable for an electron discharging element, a method for manufacturing the carbon material suitable for the electron discharging element and the electron discharging element excellent in electron discharging characteristics.

**SOLUTION:** When a CVD method is used, a substrate 110 formed with Cu on which Ni is fixed, is set in a chamber 108 heated to a specified temperature by using an electric furnace 109. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> is fed into the chamber and a filament 107 is heated to the specified temperature. The carbon material constituted with carbon, the line diameter of which is 1 nm-2  $\mu$ m and a least at part thereof is formed like a spiral shape, is manufactured.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240403

(P2001-240403A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl.	識別記号	FI	テマコード (参考)
C01B 31/02	101	C01B 31/02	101Z 4G046
D01F 9/127		D01F 9/127	4L037
H01J 1/30		H01J 1/30	A 5C035
1/304			F

審査請求 未請求 請求項の数5 書面 (全10頁)

(21) 出願番号 特願2000-100114(P2000-100114)

(22) 出願日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

(71) 出願人 000201814

双葉電子工業株式会社

千葉県茂原市大芝629

(72) 発明者 滝川 浩史

愛知県豊橋市王ヶ崎町上原1-3

(72) 発明者 伊藤 茂生

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

(74) 代理人 100099726

弁理士 大塚 秀一

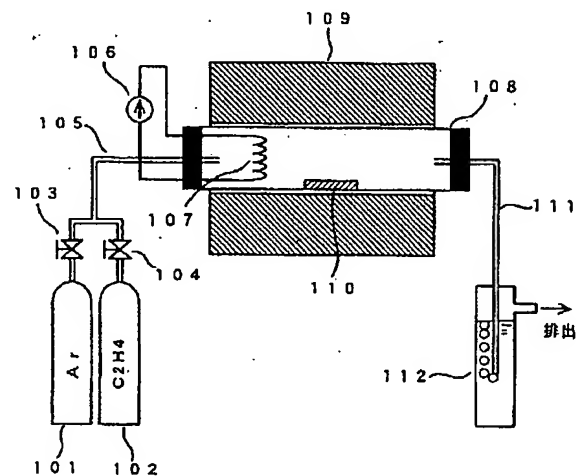
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素物質、炭素物質の製造方法及び電子放出素子

(57) 【要約】

【課題】 電子放出素子に適した炭素物質を提供すること。

【解決手段】 CVD法を用いて、電気炉109によって所定温度に加熱されたチャンバ108内に、Cuによって形成された基材上にNiを被着して成る基板110を配設し、 $C_2H_4$ を供給すると共にフィラメント107を所定温度に加熱することにより、炭素によって構成され線径が1nm~2 $\mu$ mで少なくとも一部が螺旋状に形成された炭素物質を製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素によって構成され線径が1nm～2μmで少なくとも一部が螺旋状に形成された炭素物質。

【請求項2】 CVD法を用いて、基材上にFe、Ni、Co、Cr、Zn又はこれらの酸化物の薄膜を形成して成る基板上に炭素含有ガスを供給して、炭素によって構成され線径が1nm～2μmで少なくとも一部が螺旋状に形成された炭素物質を製造することを特徴とする炭素物質の製造方法。

【請求項3】 前記基材上のFe、Ni、Co、Cr、Zn又はこれらの酸化物の薄膜が真空蒸着法により形成されていることを特徴とする請求項2記載の炭素物質の製造方法。

【請求項4】 前記炭素含有ガスは、炭化水素系ガスであることを特徴とする請求項2又は3記載の炭素物質の製造方法。

【請求項5】 第1の電極と第2の電極との間に電子放出材料を配設し、前記第1の電極と第2の電極間に電圧を印加することによって電子を放出する電子放出素子において、前記電子放出材料は、炭素によって構成され線径が1nm～2μmで少なくとも一部が螺旋状に形成された炭素物質を備えて成ることを特徴とする電子放出素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素物質、炭素物質の製造方法及び電子放出素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電界の作用によって電子を放出する電界電子放出素子は、熱エネルギーを利用して電子を放出する熱電子放出素子に比べ、省エネルギーで長寿命化が可能等、多くの優れた点を有している。電界電子放出素子においては、低電圧駆動で電子放出を可能にすると共に電子放出効率を向上させるために、電子放出材料の先端を鋭利にする必要がある。

【0003】このような観点から、近年、カーボンナノチューブ等の微細な炭素物質が電界電子放出素子の電子放出材料として注目されている。カーボンナノチューブはその外径が10～数10nm、長さが数μmと形状的には低電圧で電界放出を行わせるのに十分な構造形態を持ち、その材料である炭素は化学的に安定で機械的にも強靱であるという特徴を持つため、電界電子放出素子としては、理想的な材料である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】カーボンナノチューブを電子放出材料として使用する場合、電界の集中という点から、カーボンナノチューブは電界に沿った向き（基板に対して垂直な方向）に配向していることが望ましい。しかしながら、カーボンナノチューブは、その形態が糸状であるため、単にカーボンナノチューブを基板に

被着した場合、殆どのカーボンナノチューブはその先端が基板に対して垂直方向に揃って配向せず、低電圧駆動では不均一が生じる等の問題があった。例えば、カーボンナノチューブをペースト化してカソード導体上に印刷形成した場合、ペースト溶剤の粘度や添加物のため、印刷後のカーボンナノチューブは殆どが基板に沿って倒れており、このため有効な電界放出効果が得られず、電子を引出すための引出し電圧が高く又、電子放出量が少ない等の問題点があった。また、この場合、カーボンナノチューブが溶剤に埋もれてしまい、電子放出特性がよくないという問題があった。

【0005】本発明は、電子放出素子に適した炭素物質を提供することを課題としている。また、本発明は、電子放出素子に適した炭素物質の製造方法を提供することを課題としている。さらに、本発明は、電子放出特性に優れた電子放出素子を提供することすることを課題としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、炭素によって構成され線径が1nm～2μmで少なくとも一部が螺旋状に形成された炭素物質が提供される。また、本発明によれば、CVD法を用いて、基材上にFe、Ni、Co、Cr、Zn又はこれらの酸化物の薄膜を形成して成る基板上に炭素含有ガスを供給して、炭素によって構成され線径が1nm～2μmで少なくとも一部が螺旋状に形成された炭素物質を製造することを特徴とする炭素物質の製造方法が提供される。

【0007】ここで、基材上のFe、Ni、Co、Cr、Zn又はこれらの酸化物の薄膜が真空蒸着法により形成されていてもよい。また、前記炭素含有ガスは、炭化水素系ガスであってもよい。尚、前記CVD法としては、熱フィラメントCVD法、プラズマCVD法等がある。前記炭素含有ガスとしては炭化水素系ガスを使用することもでき、これにAr等を混合して使用してもよい。

【0008】さらに、本発明によれば、第1の電極と第2の電極との間に電子放出材料を配設し、前記第1の電極と第2の電極間に電圧を印加することによって電子を放出する電子放出素子において、前記電子放出材料は、炭素によって構成され線径が1nm～2μmで少なくとも一部が螺旋状に形成された炭素物質を備えて成ることを特徴とする電子放出素子が提供される。

## 【0009】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の実施形態に係る炭素物質の製造方法に使用する装置の概略図であり、熱フィラメントCVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いたCVD装置の例を示している。図1において、ポンペ101内に収容され不活性ガスであるAr及びポンペ102内に収容され炭素含有ガスであり炭化水素系ガスでもあるC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>は、各

々、バルブ103、104、管105を介して、石英管によって構成されたチャンバ108に導入され、管111、浄化槽112を介して排出される。

【0010】チャンバ108は電気炉109内に配設されており、これによりチャンバ108は所定温度に保持される。チャンバ108内にはフィラメント107が配設されている。フィラメント107には電源106が接続されており、所定温度に加熱されようになっている。

【0011】チャンバ108内には基板110が配設され、基板110は電気炉109によって所定温度に保持される。基板110は、Cuによって構成された基材の上にNi、Fe、Zn又はそれらの酸化物を被着形成することによって形成されている。Ni、Fe、Zn及びそれらの酸化物は触媒として機能し、真空蒸着法等の薄膜形成方法により薄膜に形成される。

【0012】上記装置により、バルブ103を開いてArを流しながら、チャンバ108を電気炉109で加熱して所定温度に保持する。この状態でAr用のバルブ103を閉め、バルブ104を開くことによりC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>をポンペ102からチャンバ108内に供給する。ここで、反応を促進するために、熱フィラメント107を約1000度Cに加熱する。これにより、基板110上には、炭素によって構成され線径（炭素物質の線の太さ）が1nm～2μmで少なくとも一部が螺旋状に形成された炭素物質（以下、ナノコイルと称す。）が形成される。ここで、ナノコイル成長時に炭化水素系ガスに不活性ガスを混合させてもよい。所定の時間経過後、加熱をやめ、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>からArに切換えて冷却する。尚、触媒薄膜がナノサイズの島状であるため、ナノコイルが生成すると考えられる。従って、触媒薄膜の膜厚は、完全に連続した膜ではなく複数の島状に形成される厚みであればよい。触媒薄膜の膜厚は、100nm以下が好ましい。

【0013】Cu基材上に形成する触媒としてはZnやZnOも適しているが、炭素における表面触媒活動が大きいという理由により、Niの場合にナノコイルの生成量が最も多く、ナノコイルを生成するための触媒としてはNiがより好ましい。また、基板110は、Fe、Ni、Co、Cr、Zn又はこれらの酸化物を金属、半導体、セラミックス、ガラス、炭化物、Siウエハー等の基材の上に形成したものを使用することができる。Fe、Ni、Co、Cr、Zn又はこれらの酸化物の薄膜は、ナノコイルを生成するための触媒としての機能を有する。前記基材は、触媒薄膜を形成する土台となるものであり、600度C以上の温度に耐え得る材料であればよい。また、前記基材の金属としては、Fe、Ni、Co、Cu、Ag、Au、Pt、Pd等の各種金属が使用できる。

【0014】また、CVD法として、各種のCVD法を使用することが可能であるが、熱フィラメントCVD法

はガスを容易に分解できるため、電気炉109の温度が低温でもナノコイルを生成することが可能であり、より好ましい。さらに、前記不活性ガスとして、Ar以外の各種の不活性ガスを使用することが可能である。また、前記炭素含有ガスとしては、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>以外にも、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>等の各種のガスが利用可能である。

【0015】図2は、本発明の実施の形態に係る電子放出素子の側断面図で、前記製造方法によって得られた炭素物質を電子放出材料として使用している。図2において、ガラス基板201、202及びガラス基板201、202の周囲を封着するガラス製側面板203によって構成された真空外囲器200内には、第1の電極としてのカソード電極204、上部表面にナノコイルが形成された基板110、及び、基板110とガラス基板202間に設けられたメッシュ状の引出し電極205が配設されている。カソード電極204及び基板110は、ガラス基板201内面上に積層配設されている。また、引出し電極205は、ガラス基板201内面上に固定されている。

【0016】上記構成の電子放出素子において、カソード電極204と引出し電極205間に電圧を印加することにより、基板110の上部表面に形成されたナノコイルから電子が放出される。このとき、ナノコイルの螺旋径が小さいため、低電圧駆動によっても、螺旋部から効率よく電子放出が行われる。基板110からナノコイルを含む炭素材料を抽出してペースト化し、これをカソード電極204に直接被着させることによって電子放出素子を形成することも可能である。この場合でも、ナノコイルの螺旋部がペースト材料から露出するため、カーボンナノチューブのようにペースト材料の中に埋もれることがなく、この露出した螺旋部から電子放出を得ることができる。したがって、低電圧駆動によっても、螺旋部分から効率よく電子放出が行われる。尚、メッシュ状の引出し電極205に代わりに、ガラス基板上に絶縁性のリブを形成し、その上に引出し電極を積層被着するような構成にすることも可能である。

【0017】以上述べたように、本実施の形態に係る炭素物質は、炭素によって構成され線径が1nm～2μmで少なくとも一部が螺旋状に形成されている。したがって、低電圧で効率よく電子放出を行うことが可能になる。また、本実施の形態に係る炭素物質の製造方法は、熱フィラメントCVD法等のCVD法を用いて、金属、半導体、セラミックス、C、Siウエハー等の基材上にFe、Ni、Co、Cr、Zn又はこれらの酸化物によって構成された薄膜を形成して成る基板上に、炭素含有ガスを供給して、炭素によって構成され線径が1nm～2μmで少なくとも一部が螺旋状に形成された炭素物質を製造することを特徴としている。前記基材上のFe、Ni、Co、Cr、Zn又はこれらの酸化物薄膜は、真

空蒸着法等の薄膜形成方法により形成されている。また、前記炭素含有ガスは、各種の炭化水素系ガスであってもよい。したがって、本実施の形態によれば、炭素によって構成され線径が $1\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ で少なくとも一部が螺旋状に形成された炭素物質を製造することが可能になり、よって、電子放出素子に適した炭素物質の製造方法を提供することが可能になる。

【0018】さらに、本実施の形態に係る電子放出素子は、第1の電極と第2の電極との間に電子放出材料を配設し、前記第1の電極と第2の電極間に電圧を印加することによって電子を放出する電子放出素子において、前記電子放出材料は、炭素によって構成され線径が $1\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ で少なくとも一部が螺旋状に形成された炭素物質を備えて成ることを特徴としている。したがって、本実施の形態によれば、電子放出特性に優れた電子放出素子を提供することが可能になる。

【0019】尚、ナノコイルは、微少なコイル形状であるため電子デバイスの小型化や省電力化が可能となり又、電磁波吸収材の周波数帯域の調整（より高周波の吸収）に用いることができ、さらに、充填密度を高くできる等の効果を有している。したがって、ナノコイルは、電子銃アレイ等の自己調整機能付き電子放出素子、ナノサイズの電子デバイス（例えば、チューナブルコンデンサ、チューナブルソレノイド、チューナブルLCフィルタ）、電磁波を熱エネルギーに変換する電磁波吸収体（例えば、携帯電話のノイズ除去、航空機用計器の電磁波対策、医療現場における電磁波対策、エネルギー変換素子等の用途）、ナノサイズ機能材（例えば、水素吸蔵体、フィルタ、生体トレーサ）、太陽エネルギーの吸収・放出材（例えば、光熱エネルギー変換材）等の多様な用途に利用

することが可能である。

【0020】

【実施例】図3は、本発明の第1の実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した炭素物質を示す図で、基板110上に形成した炭素物質のSEM写真である。ここで、図3(b)は図3(a)の拡大写真である。本第1の実施例は、図1の装置を用いて、基板110としてCu基材上にNiを形成した基板を使用し又、炭素含有ガスとして $\text{C}_2\text{H}_4$ を使用し、これらのガス流量が $80\text{ ml/分}$ 、電気炉109の温度が $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、フィラメント107の温度が約 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ の条件で炭素物質を製造した例である。図3に示すように、ナノコイルが形成されていることがわかる。

【0021】図4は、本発明の第2の実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した炭素物質を示す図で、基板110上に形成した炭素物質のSEM写真である。ここで、図4(b)は図4(a)の拡大写真である。本第2の実施例は、図1の装置を用いて、基板110としてCu基材上にZnを形成した基板を使用し又、炭素含有ガスとして $\text{C}_2\text{H}_4$ を使用し、これらのガス流量が $80\text{ ml/分}$ 、電気炉109の温度が $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、フィラメント107の温度が約 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ の条件で炭素物質を製造した例である。図4に示すように、ナノコイルが形成されていることがわかる。

$0\text{ ml/分}$ 、電気炉109の温度が $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、フィラメント107の温度が約 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ の条件で炭素物質を製造した例である。図4に示すように、ナノコイルが形成されていることがわかる。

【0022】図5は、本発明の第3の実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した炭素物質を示す図で、基板110上に形成した炭素物質のSEM写真である。ここで、図5(b)は図5(a)の拡大写真である。本第3の実施例は、図1の装置を用いて、基板110としてCu基材上にZnを形成した基板を使用しているが、Znの膜厚を前記第2の実施例の2倍( $8\text{ nm}$ )に形成している。また、炭素含有ガスとして $\text{C}_2\text{H}_4$ を使用し、これらのガス流量が $80\text{ ml/分}$ 、電気炉109の温度が $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、フィラメント107の温度が約 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ の条件で炭素物質を製造した例である。図5に示すように、ナノコイルが形成されていることがわかる。

【0023】図6は、本発明の第4の実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した炭素物質を示す図で、基板110上に形成した炭素物質のSEM写真である。ここで、図6(b)は図6(a)の拡大写真である。本第4の実施例は、図1の装置を用いて、基板110としてCu基材上にZnOを形成した基板を使用し又、炭素含有ガスとして $\text{C}_2\text{H}_4$ を使用し、これらのガス流量が $80\text{ ml/分}$ 、電気炉109の温度が $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、フィラメント107の温度が約 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ の条件で炭素物質を製造した例である。図6に示すように、ナノコイルが形成されていることがわかる。

【0024】図7は、電子放出素子の電子放出特性を測定するための装置を示す図で、ナノコイルを電子放出材料として使用した電子放出素子と、カーボンナノチューブを電子放出材料として使用した従来の電子放出素子の電子放出特性を測定して比較するためのものである。図7において、真空チャンバ700中に、カソード電極701、上部表面に約 $1\text{ mm}\phi$ の円状のナノコイル層が被着形成された基板110、及び、基板110に対向して配設された引出し電極（兼アノード電極）702が配設されている。基板110と引出し電極702間の距離は $50\text{ }\mu\text{ m}$ に設定されている。また、カソード電極701と引出し電極702との間には、直流電源703及び電流計704が直列接続されている。

【0025】図8は、図7の測定装置を用いて、ナノコイルを電子放出材料として使用した電子放出素子の電子放出特性と、基板110の代わりにカーボンナノチューブを電子放出材料として使用した電子放出素子の電子放出特性とを比較したデータである。図8に示すように、ナノコイルを用いた電子放出素子では、直流電源703による印加電圧 $V_a$ が約 $100\text{ V}$ から電子放出が開始している。これに対して、単層カーボンナノチューブ(SWNTs)を使用した電子放出素子では、約 $170\text{ V}$ か

ら電子放出を開始している。以上のように、ナノコイルを用いた電子放出素子は、低電圧で電子放出が行われることがわかる。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、電子放出素子等に適した炭素物質を提供することが可能になる。また、本発明によれば、電子放出素子等に適した炭素物質の製造方法を提供することが可能になる。さらに、本発明によれば、電子放出特性に優れた電子放出素子を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態に係る炭素物質の製造方法に使用する装置の概略図である。

【図2】本発明の実施形態に係る電子放出素子の側断面図である。

【図3】本発明の第1の実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した炭素物質を示すSEM写真である。

【図4】本発明の第2の実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した炭素物質を示すSEM写真である。

【図5】本発明の第3の実施例に係る炭素物質の製造方

\*法によって製造した炭素物質を示すSEM写真である。

【図6】本発明の第4の実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した炭素物質を示すSEM写真である。

【図7】本発明の実施例に係る電子放出素子の電子放出特性を測定する装置の概略図である。

【図8】本発明の実施例に係る電子放出素子の電子放出特性を示す図である。

【符号の説明】

101、102・・・ボンベ

107・・・フィラメント

108・・・チャンバ（石英管）

109・・・電気炉

110・・・基板

112・・・浄化槽

200・・・真空外囲器

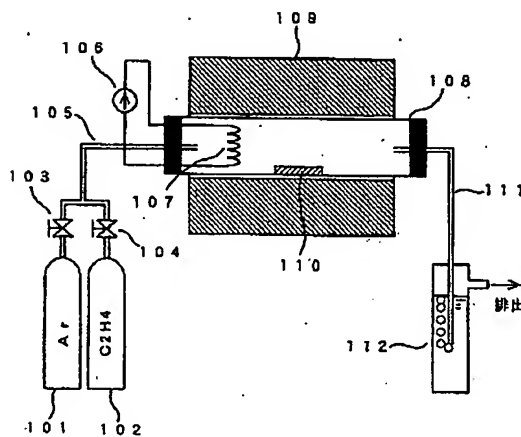
201、202・・・ガラス基板

204・・・第1の電極としてのカソード電極

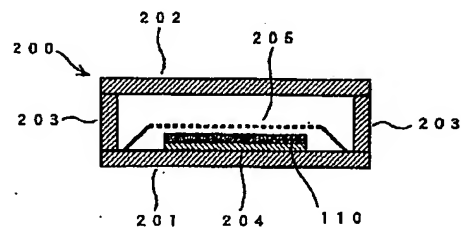
205・・・第2の電極としての引出し電極

700・・・真空チャンバ

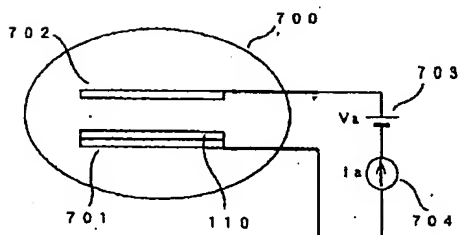
【図1】



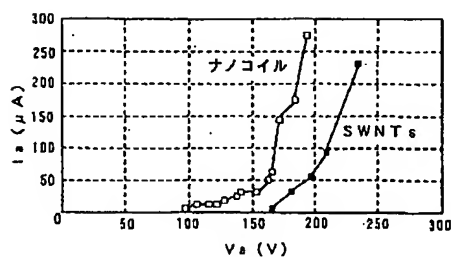
【図2】



【図7】

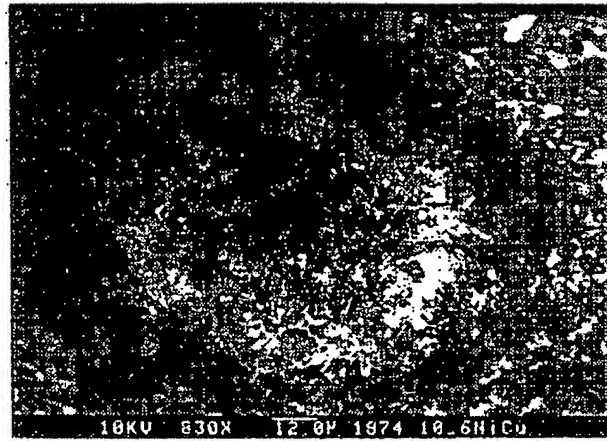


【図8】

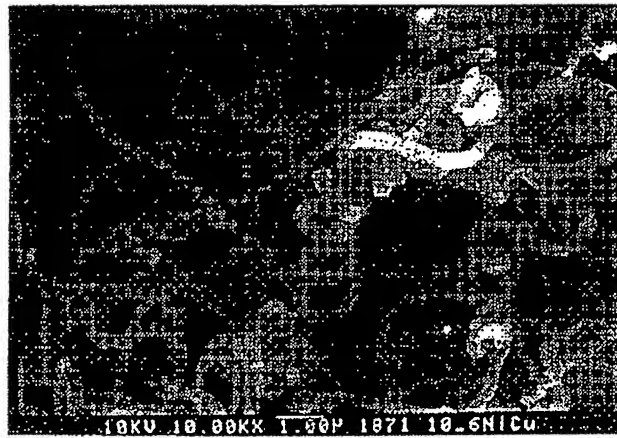


【図3】

図面代用写真



(a)

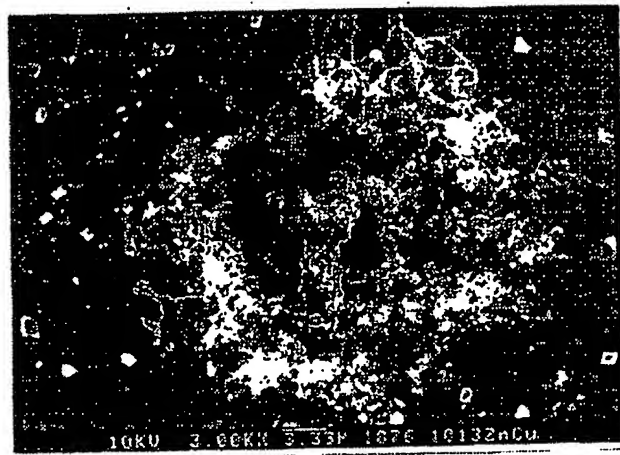


(b)

BEST AVAILABLE COPY

【図4】

図面代用写真



(a)



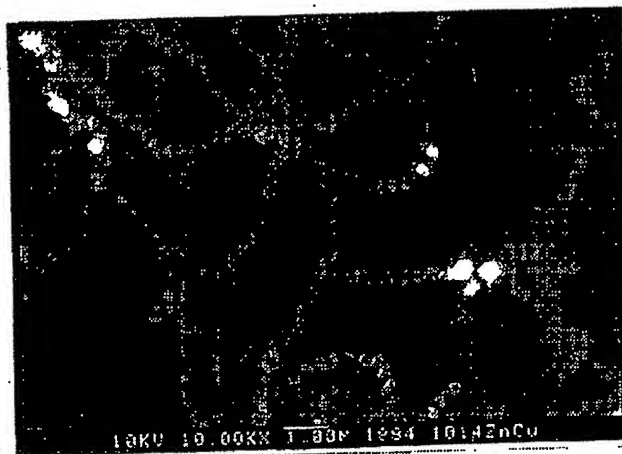
(b)

BEST AVAILABLE COPY

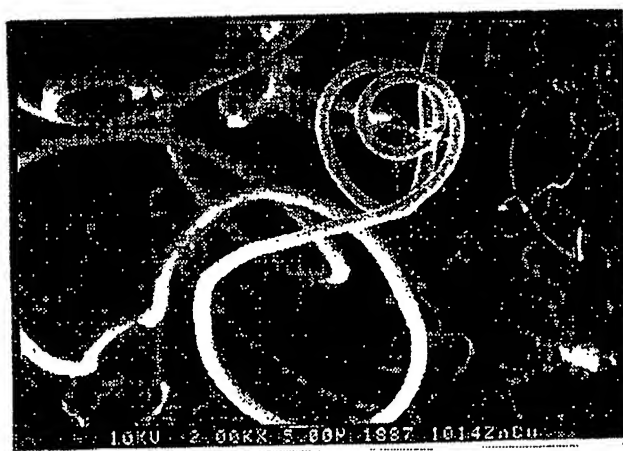


【図5】

図面代用写真



(a)

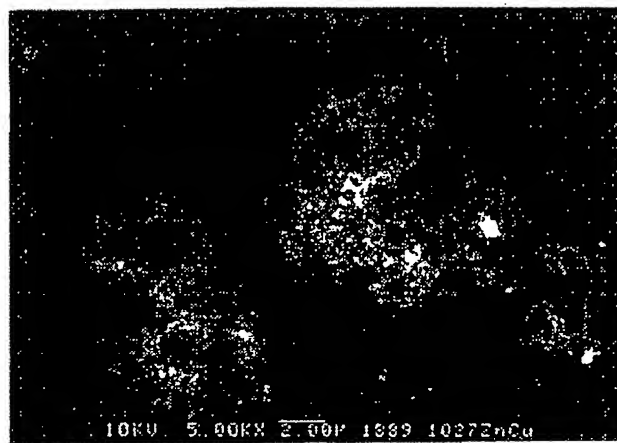


(b)

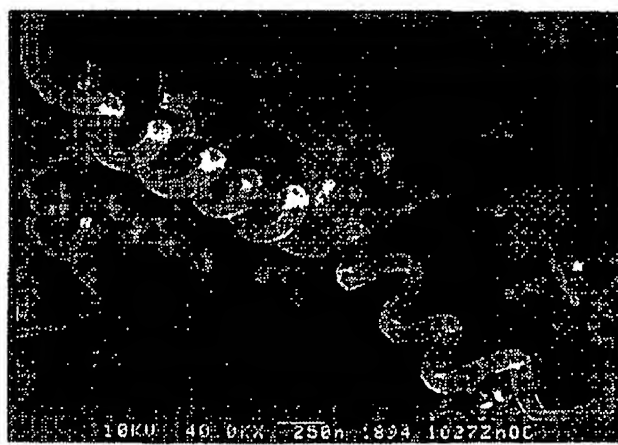
BEST AVAILABLE COPY

【図6】

図面代用写真



(a)



(b)

BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G046 CA02 CB01 CB08 CC06 CC08  
4L037 AT02 CS03 CS10 CS11 CS17  
CS38 FA03 FA05 PA03 PA12  
UA20  
SC035 BB01